

УДК 541.138

## КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД ПОЛИАНИЛИН– $MnO_2$ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА<sup>1</sup>

© 2021 г. В. В. Абалева<sup>а</sup>, \*, О. Н. Ефимов<sup>а</sup>, Н. Н. Дремова<sup>а</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: avva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 07.10.2020 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Композитные электроактивные материалы (КЭАМ) полианилина (ПАни) и оксида марганца ( $MnO_x$ ) были получены путем послойного потенциодинамического осаждения  $MnO_x$  из растворов  $MnSO_4$  в воде и последующим электросинтезом (ЭС) на поверхности  $MnO_x$  полианилина (ПАни) из сульфата анилина в 1 М  $H_2SO_4$  на электроде из нержавеющей стали (НС). КЭАМ продемонстрировали характерные окислительно-восстановительные свойства ПАни в кислом водном растворе. Характеристика КЭАМ методом XPS показала аморфную природу  $MnO_x$  в пленках, в которых марганец находился в степени окисления +2, +3 и +4. КЭАМ показали высокие значения удельной емкости  $C_m$  до 2000 Ф/г из расчета на вес осажденного ПАни по сравнению с покрытием из чистого ПАни (228Ф/г), измеренной при 1.0 А/г в 1 М  $H_2SO_4$ . КЭАМ, полученные послойно, сохраняли 90–100% своей емкости после 2500 циклов циклирования и 500 циклов зарядки-разрядки, с кулоновской эффективностью 98%.

**Ключевые слова:** полианилин, композитные электроактивные материалы, электрохимический синтез, циклическая вольтамперометрия

**DOI:** 10.31857/S042485702108003X

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные суперконденсаторы состоят из электроактивных материалов с несколькими степенями окисления. Эти типы конденсаторов в последние годы тщательно исследуются из-за высокой емкости и стабильных энергетических характеристик. Их псевдоемкость зависит от обратимых окислительно-восстановительных переходов электроактивных материалов, таких как проводящие полимеры [1, 2] и переходные металл-оксиды [3, 4] с различными степенями окисления. ПАни является одним из самых перспективных электропроводящих полимеров с потенциалным применением из-за его легкого синтеза, высокой стабильности и хорошей проводимости.

Два основных типа электрохимических конденсаторов могут быть реализованы с использованием различных накопителей заряда: электрические двухслойные конденсаторы, которые используют емкость, возникающую в результате разделения заряда на интерфейс электрод/элек-

тролит и окислительно-восстановительные суперконденсаторы, которые используют псевдоемкость с переносом заряда, возникающую из обратимых фарадеевских реакций, протекающих на поверхности электрода. Активное исследование последней группы потенциальных материалов на основе электроактивный полимер–оксид металла показало перспективность направления. В это исследование было вовлечено большое количество полимеров [5] и оксидов металлов [2, 6]. Оба компонента композита вносят аддитивный вклад в электрохимическую емкость КЭАМ, а оксид Mn, помимо увеличения фарадеевской псевдоемкости, может инициировать электрополимеризацию анилина [7]. Достоинствами  $MnO_2$  также являются его низкая стоимость и высокая теоретическая емкость (около  $1370 \text{ Ф г}^{-1}$ ) [8]. Также  $MnO_2$  обладает более высоким окислительным потенциалом по сравнению с другими оксидами переходных металлов ( $NiO$  и  $Co_3O_4$ ). КЭАМ на основе ПАни и  $MnO_2$  можно синтезировать электрохимическим [9] и химическим [10] путем.

В литературе различные варианты КЭАМ на основе ПАни– $MnO_2$  были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), ска-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

нирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и так далее. Рентгеноструктурный анализ показал, что базальное расстояние составляло 1.47 нм, что соответствует бензольным кольцам ПАни, расположенным в зигзагообразной конформации и расположенным перпендикулярно неорганическим слоям. Растягивающая вибрация CN ( $\nu$ CN), которая появилась с ПАни при  $1293 \text{ см}^{-1}$ , сместилась до  $1306 \text{ см}^{-1}$  для нанокompозита ПАни- $\text{MnO}_2$ , что указывает на существование взаимодействий между интеркалированными слоями ПАни и оксида марганца [11].

Целью настоящей работы было исследование электрохимических характеристик полученных на электродах из НС электродных материалов на основе ПАни при введении в состав КЭАМ оксидных соединений марганца – доступного и эффективного модификатора с использованием метода послойного размещения компонентов: оксид Mn–полимер и т.д.

#### *Сокращения, принятые в работе:*

- ПАни – полианилин, (Ан) анилин,  
 КЭАМ – композитные электроактивные материалы,  
 НС – электроды из нержавеющей стали,  
 АС – анилинсульфат,  
 СУ – стеклоуглерод,  
 ЭС – электросинтез,  
 Электролиты Э1 :  $0.5 \times 10^{-3} \text{ М}$  раствор  $\text{MnSO}_4$  в дистиллированной воде,  
 Э2 –  $0.2 \text{ М}$  раствор сульфата анилина (АС) в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ , Э3 –  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *2.1. Характеристика рабочего электрода*

Электрод из нержавеющей стали (НС) марки 12Х18Н10Т (с содержанием хрома, никеля и титана) имел форму круговой пластины  $\varnothing = 1 \text{ см}$ , толщиной  $0.3 \text{ мм}$  с отводом для контакта  $5 \text{ см} \times 2 \text{ мм}$ . До осаждения каждый электрод был отполирован наждачной бумагой средней отделки, отмыт от наждачных частиц, высушен на воздухе и взвешен.

### *2.2. Электрохимический синтез (ЭС) и исследования ПАни и ПАни с $\text{MnO}_x$ на НС*

ЭС и электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов  $-0.3...+1 \text{ В}$  (относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в трехкамер-

ной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита  $20 \text{ мл}$ ) при комнатной температуре на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина НС указанного размера, вспомогательным электродом служила чистая стеклоуглеродная (СУ) пластина размером  $1 \times 5 \text{ см}$ . Все композитные материалы выращивались в течение указанного в каждом случае количества циклов потенциодинамического циклирования в указываемом в каждом ЭС интервале потенциалов со скоростью  $20 \text{ мВ с}^{-1}$ . Слои  $\text{MnO}_x$  наносились из  $0.5 \times 10^{-3} \text{ М}$  раствора  $\text{MnSO}_4$  в дистиллированной воде (электролит 1 (Э1)). ЭС ПАни проводился из  $0.2 \text{ М}$  раствора сульфата анилина (АС) (электролит 2 (Э2)) в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ . Все исследования проводились в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  (электролит 3 (Э3)).

Электроактивность КЭАМ изучалась в Э3 циклическим вольтамперометрическим сканированием при разных скоростях ( $\text{мВ с}^{-1}$ ) и гальваностатическим разрядом-зарядом.

Удельную электрохимическую емкость ( $\Phi/\text{г}$ ) рассчитывали по формуле  $C_m = it/\Delta V$ , где  $i$  – удельная плотность тока ( $\text{А/г}$ ), рассчитанная на единицу веса композитной пленки на электроде;  $t$  – время разряда (с);  $\Delta V$  – область потенциалов (В), в которой происходит разряд.

### *2.3. Классификация, ЭС и веса полученных КЭАМ (К1, К2(1), К2(2), К2(3) и К3)*

К1 получен в ЭС ПАни на НС из Э2. После ЭС электрод был тщательно промыт дистиллированной водой, высушен и взвешен. Получено  $0.01 \text{ г}$  ПАни (табл. 1).

К2 состоит из трех слоев: каждый слой образовывали двумя составляющими: сначала наносили  $\text{MnO}_x$ , потом ПАни. Все три слоя получали по одинаковой методике: первый слой  $\text{MnO}_x$  наносился на НС из Э1, промывался, сушился, взвешивался, затем на нем проводился ЭС ПАни из Э2, после чего электрод промывался, сушился и взвешивался. Готовый электрод с нанесенным первым слоем (К2(1)) исследовался в Э3 и рассчитывалась его  $C_{\text{уд}}$ . Электроды со вторым (К2(2)) и третьим (К2(3)) слоями получались нанесением второго и третьего слоев на предыдущие слои по описанной методике. Интервал потенциалов для нанесения  $\text{MnO}_x$  был  $-0.3...+1.0 \text{ В}$ , циклированием при  $v = 20 \text{ мВ/с}$  в Э1 в течение указанного в каждом случае количества циклов. Далее (после взвешивания полученного слоя)

**Таблица 1.** Вес нанесенных MnO<sub>x</sub> и ПАни для электродов K1, K2(1), K2(2), K2(3), K3 и рассчитанные C<sub>m</sub>

Электрод	Слой	MnO <sub>x</sub> вес, г	ПАни вес, г	Вес, г КЭАМ, общий	Вес, г MnO <sub>x</sub> , общий	Вес, г ПАни, общий	C <sub>m</sub> , Ф/г относительно КЭАМ	C <sub>m</sub> , Ф/г относительно ПАни
K1			10 × 10 <sup>-3</sup>					178 (0.2 А/г)
K2(1)	1	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.5 × 10 <sup>-4</sup>	2 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	0.5 × 10 <sup>-4</sup>	100 (0.2 А/г)	365 (0.2 А/г)
K2(2)	2	2 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	2 × 10 <sup>-4</sup>	256 (0.36 А/г)	948 (0.36 А/г)
K2(3)	3	4 × 10 <sup>-4</sup>	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	13 × 10 <sup>-4</sup>	7.5 × 10 <sup>-4</sup>	5.5 × 10 <sup>-4</sup>	592 (0.77 А/г)	2158 (0.77 А/г)
K3		4 × 10 <sup>-4</sup>					320 (0.7 А/г)	1476 (0.7 А/г)

электрод помещался в ячейку с Э2, ПАни наносился на поверхность MnO<sub>x</sub> в ЭС циклированием в основном интервале потенциалов  $-0.2...+0.75$  В при  $v = 20$  мВ/с в течение указанного в каждом случае количества циклов. Электрод K3 был получен нанесением описанным способом MnO<sub>x</sub> на K2(3) без последующего ЭС ПАни.

#### 2.4. Физико-химические исследования КЭАМ

Электронномикроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCAEnergy производства OxfordInstruments. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину 1–2 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) высокого разрешения Mn2p, C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (MgK<sub>α</sub>-излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал  $3 \times 10^{-9}$  мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (10 эВ для отдельных линий, спектры отдельных линий записывались – с шагом 0.05 эВ).

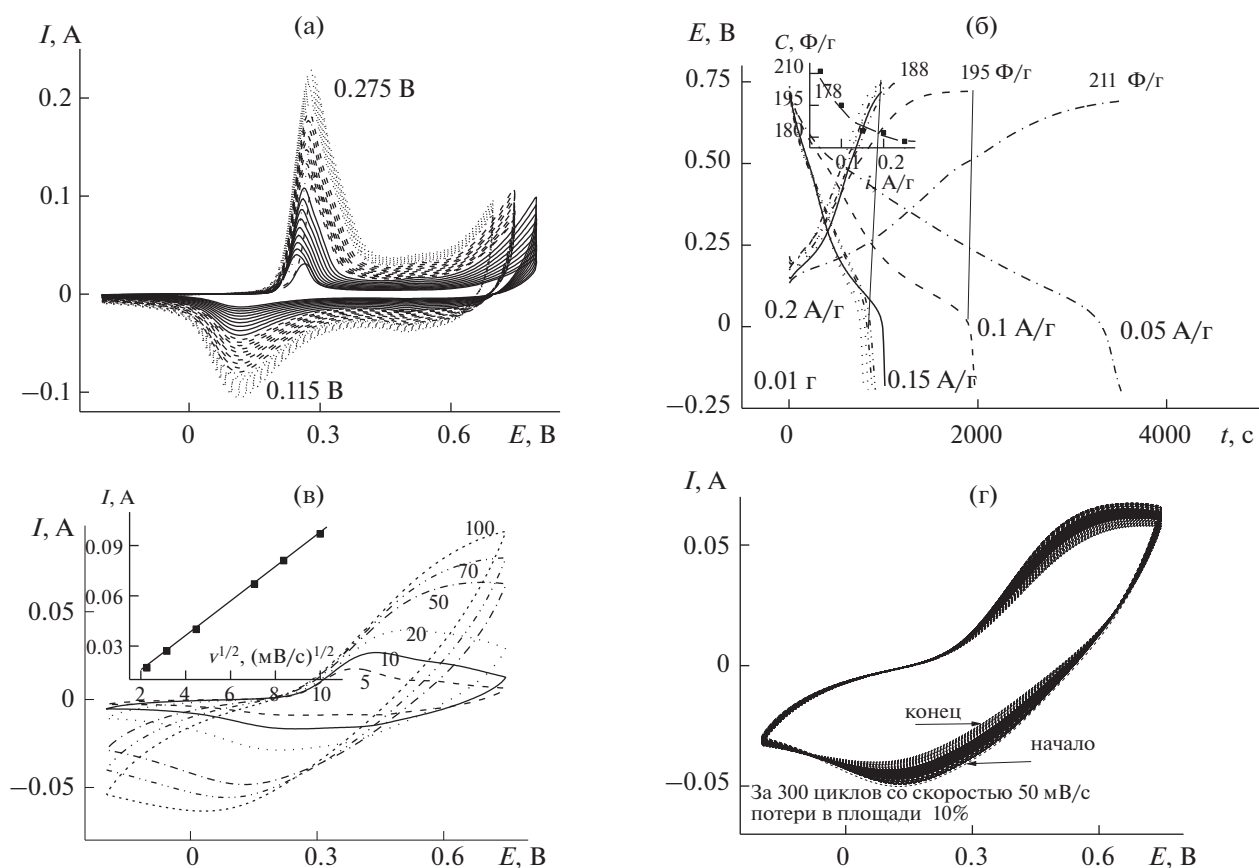
### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. ЭС и исследование K1 на электроде из НС

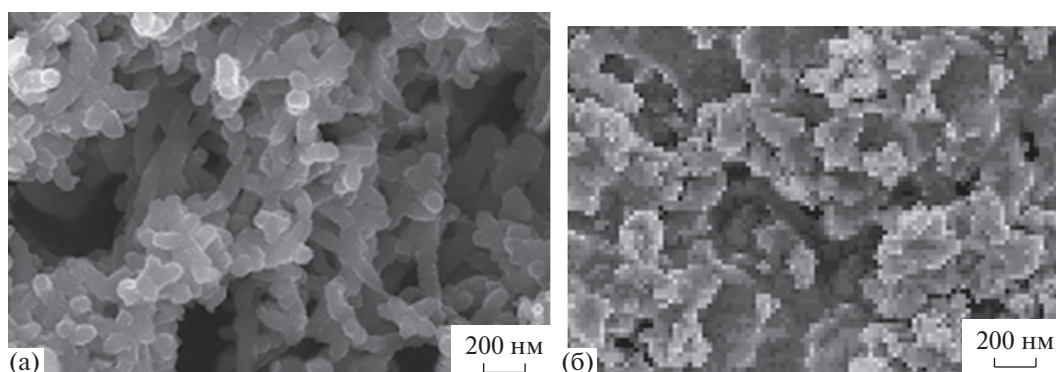
Окисление анилина (Ан) на электроде из НС в Э2 начинается при  $E = 0.85$  В. После начала ЭС при указанном потенциале было проведено 3 серии циклирований по 10 циклов каждая в интервале потенциалов  $-0.2...+0.8$  В, затем  $-0.2...+0.75$  В и последняя серия в интервале  $-0.2...+0.7$  В (рис. 1а). Такое снижение анодного потенциала во время ЭС было применено для того, чтобы уменьшить возможность переокисления образующегося полимера. В данном ЭС было получено

10 мг ПАни. Все дальнейшие электрохимические исследования K1 проведены в Э3.

После зарядно-разрядных испытаний (рис. 1б) были рассчитаны значения C<sub>m</sub>. Абсолютное значение C<sub>m</sub> составляет в измеряемом интервале потенциалов ( $-0.2...+0.7$  В) 223–178 Ф/г для плотностей тока от 0.05 до 0.25 А/г. Для данного материала, согласно виду зарядно-разрядных кривых можно сделать вывод о том, что рабочий интервал эффективной работы с кулоновской эффективностью, близкой к 100%, сужается с увеличением плотности тока. На вкладке к рис 1б показана значительная зависимость C<sub>m</sub> от плотности тока. Возможно, такое поведение объясняется морфологией полимера, полученного в конкретных условиях. ПАни, выращенный на НС, изначально представляет собой сыпучую смесь крупных гранул (рис. 2а), имеющих форму коротких трубок с достаточно большим диаметров выше 200 нм. После целой серии электрохимических испытаний, которые связаны с допированием-дедопированием ПАни во время циклирования при высоких скоростях, зарядно-разрядных испытаний и т.д. образец визуально кажется менее рассыпчатым, (рис. 2б). На рис. 1в приведены ЦВА образца K1, снятые при разных скоростях циклирования. Итог этого испытания приведен на вкладке к рис. 1в, из которого можно сделать вывод, что прямолинейная зависимость величины тока от корня из скорости циклирования свидетельствует о диффузионных ограничениях материала [7, 12]. Несмотря на внешне кажущуюся (из фото 2а) достаточно рыхлую структуру и доступность электролита для прохождения редокс-процессов в полимере, после определенного цикла работы полимера возможны его изменения. Так на рис. 2б структура ПАни, прошедшего ряд испытаний, имеет менее структурированный вид, местами напоминая гель, а размеры конгломератов, просматриваемых в структуре, достигают 300–350 нм. В процессе 300 циклирований (рис. 1г) в рабочем интервале ПАни электрод K1 потерял около 10% своей электрохимической емкости.



**Рис. 1.** (а) ЭС К1 из Э2, 20 мВ/с; (б) зарядно-разрядные кривые в Э3 электрода К1 при разных токах разряда (на вкладке зависимость  $C_{уд}$  электрода К1 от плотности тока разряда); (в) ЦВА электрода К1 в Э3 при указанных на рисунке скоростях развертки (мВ/с) (на вкладке зависимость анодный ток—корень квадратный от скорости развертки); (г) 3 серии многоциклических ЦВА К1 в Э3,  $v = 50$  мВ/с.

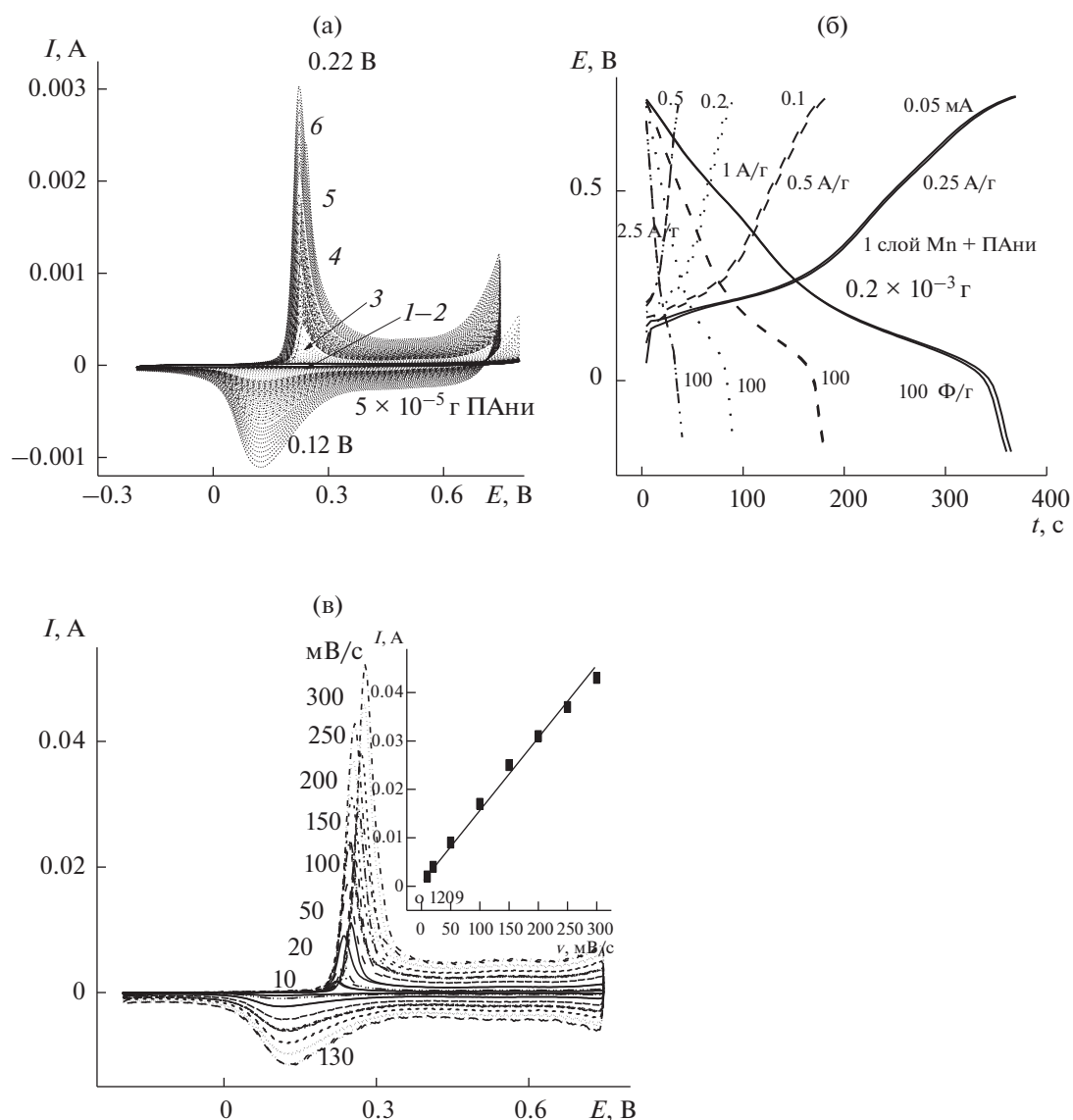


**Рис. 2.** СЭМ-изображение К1 (а) и (б), соответственно, до и после исследований.

### 3.2. ЭС и исследование К2(1)

Нанесение 1-го слоя  $MnO_x$  на поверхность НС проходило по описанным в литературе методикам [2, 13] из Э1 циклированием потенциала в рекомендуемом различными авторами интервале потенциалов. Мы использовали интервал  $-0.3...+1$  В. Окисление при прохождении анодного потенциала

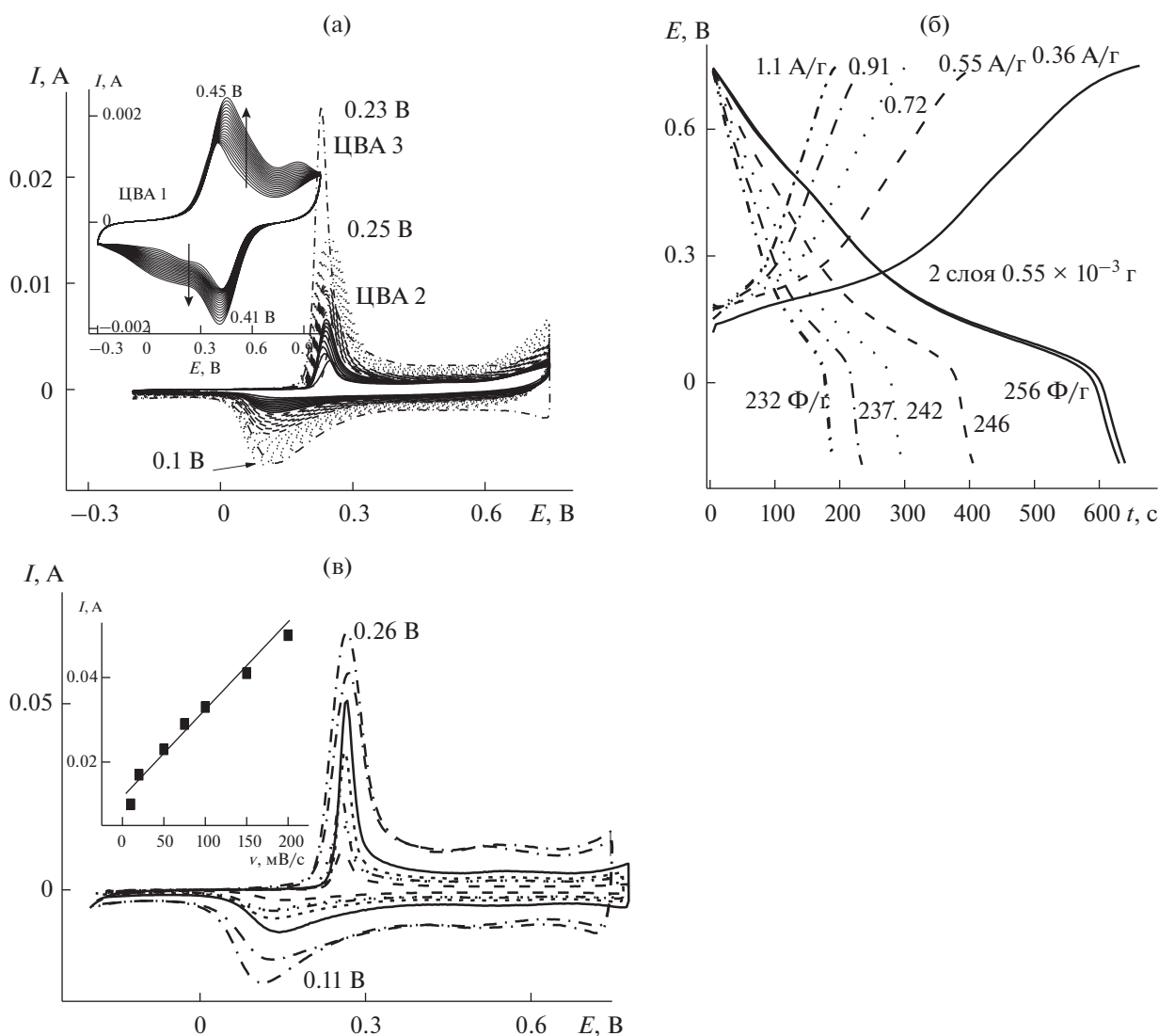
приводит к осаждению на поверхности электрода различных окислов Mn (II, III, IV) и других возможных кислородных соединений [14]. Известно, что существенными недостатками  $MnO_2$  являются низкая электропроводность ( $10^{-5}–10^{-6}$  См  $см^{-1}$ ) [15]. С другой стороны, высокие окислительные свойства  $MnO_2$ , как свидетельствуют литератур-



**Рис. 3.** (а) ЭС К2(1) из Э2 (указанные на ЦВА цифры означают 10 циклов), 20 мВ/с; (б) зарядно-разрядные кривые в ЭЗ электрода К2 при разных токах разряда; (в) ЦВА электрода К2 в ЭЗ при указанных на рисунке скоростях развертки (мВ/с); на вкладке зависимость анодный ток–скорость развертки.

ные данные [2], позволяют ему, активно окисляя молекулу Ан, инициировать его электрополимеризацию. Высокая координационная способность кислородных соединений Mn приводит к образованию достаточно жестких каркасов полимерной структуры благодаря образованию связей между полимерными цепями [11, 16]. Как следует из табл. 1, вес нанесенного в 1 слое количества окислов Mn равнялся 0.00015 г, и на этой поверхности предстояло провести ЭС ПАни. Как видно из рис. 3а, почти 30 циклов ЭС в интервале потенциалов  $-0.2...+0.8$  В потребовалось для начала ЭС. За последующие 30 циклирования было наработано  $0.5 \times 10^{-4}$  г ПАни. Хотя, как следует из ЭС К1, ПАни на поверхности НС, не покрытой

окислами Mn, образовалось за те же 30 циклов больше по весу на два порядка (раздел 3.1). В ЭС К2(1) важную роль играет предварительное образование на поверхности электрода НС пленки плохо проводящих окислов Mn. По окончании ЭС ПАни на электроде образовалась очень тонкое, едва заметное цветное покрытие.  $E_A - E_K$  (рис. 3а) = 0.1 В, что говорит о практическом отсутствии проблем в прохождении редокс-процессов. Расчеты  $C_m$  для разных плотностей тока (рис. 3б) дают одно значение 100 Ф/г. Циклирование электрода с разными скоростями приведено на рис. 3(в). Прохождение редокс-процессов в такой пленке при разных скоростях является практически безбарьерным. О чем говорит пря-



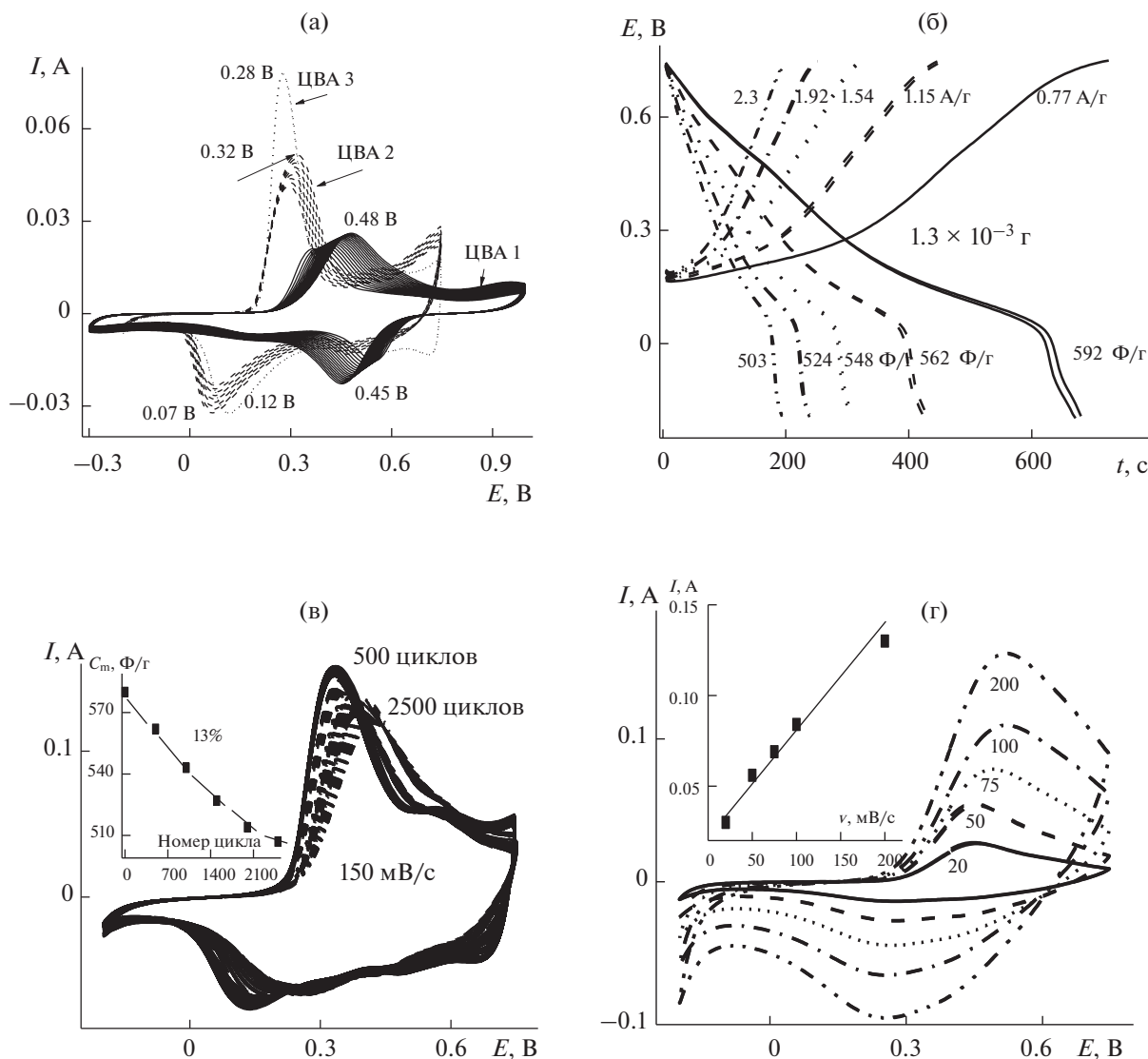
**Рис. 4.** ЭС K2(2): (а) (вкладка) ЭС  $\text{MnO}_x$  из Э1 на поверхности K2(1); ЭС ПАни (20 циклов, 50 мВ/с) из Э2 на поверхности  $\text{MnO}_x$  (30 циклов, 20 мВ/с); (б) зарядно-разрядные кривые K2(2),  $C_{\text{уд}}$ ; (в) (вкладка) циклирование K2(2) с различными скоростями; зависимость анодного тока от скорости циклирования.

молинейная зависимость величины тока от скорости развертки (вкладка на рис. 3в).  $E_A - E_K$  (рис. 3в) = 0.14 В для  $v = 300$  мВ/с, возрастая всего лишь на 40 мВ при увеличении скорости циклирования в 30 раз.

### 3.3. ЭС и исследование K2(2)

Второй слой ( $\text{MnO}_x + \text{ПАни}$ ) на поверхность K2(1) был нанесен аналогично 1-му слою (пункт 3.2). На вкладке рис. 4а показана ЦВА осаждения  $\text{MnO}_x$  из Э1 на поверхность K2(1) в интервале  $-0.3...+1$  В. Все 20 циклов наблюдается увеличение площади ЦВА 1 за счет роста токов на анодной и катодной ветвях ЦВА 1. Наблюдаются два

редокс-пики 0.45 и 0.41 В. Осаждение  $\text{MnO}_x$  происходит на поверхность K2(1), который имел два редокс-пики (рис. 3в) 0.275 и 0.22 В. Но этих редокс-пиков на ЦВА 1 не наблюдается. Пики на ЦВА 1 (вкладка) 0.45 и 0.41 В могут означать прохождение редокс-процессов общей системы ПАни- $\text{MnO}_x$ , которая образуется в момент координации осаждающегося  $\text{MnO}_x$  с полимерными цепями ПАни. Это равновесный процесс, в котором потенциалы анодного и катодного пиков показывают минимальное значение  $\Delta E$  – всего 40 мВ. За 20 циклов было осаждено  $2 \times 10^{-4}$  г  $\text{MnO}_x$ . Дальнейшие 30 циклов ЭС ПАни, в котором получено  $1.5 \times 10^{-4}$  г ПАни, показаны на рис. 4а (ЦВА 2). Перед снятием зарядно-разрядных кривых и рас-



**Рис. 5.** (а) ЦВА 1 – осаждение MnO<sub>x</sub> на поверхность K2(2) из Э1, 50 мВ/с; ЦВА 2 – ЭС ПАни из Э2; ЦВА K2(3) после ЭС в Э3, 20 мВ/с; (б) зарядно-разрядные кривые K2(3) и величины C<sub>m</sub>; (в) 5 серий циклирования K2(3) в Э3, 150 мВ/с; на вкладке изменение C<sub>m</sub> по ходу циклирования; (г) циклирование K2(3) с разными скоростями, на вкладке зависимость анодного тока от скорости циклирования.

четом C<sub>m</sub>, проведено несколько ЦВА в Э3, одна из которых приведена на рис. 4а, ЦВА 3. На этой ЦВА по сравнению с последней ЦВА 2 в Э2 по окончании ЭС значительно увеличено значение анодного тока и на 30 мВ уменьшается ΔE. Полученный КЭАМ с двумя слоями (общий вес двух слоев MnO<sub>x</sub>-ПАни 0.55 × 10<sup>-3</sup> г) показал увеличение C<sub>m</sub> по сравнению с 1-м слоем. Рассчитанные значения C<sub>m</sub> приведены на рис. 4б. Циклирование K2(2) при разных скоростях показало хорошую устойчивость K2(2) к изменению скорости (рис. 4в, вкладка), что доказывает безбарьерное прохождение редокс-процессов в КЭАМ. Доказа-

тельством этому служит прямолинейная зависимость анодного тока от скорости циклирования в исследуемом интервале скоростей от 10 до 300 мВ/с (рис. 4в).

### 3.4. ЭС и исследование K2(3)

Третий слой (MnO<sub>x</sub> + ПАни) на поверхность K2(2) был нанесен аналогично описанным для предыдущих двух слоев. На рис. 5а ЦВА 1 отображает ход ЭС MnO<sub>x</sub> на поверхности K2(2). Здесь также как и в случае покрытия поверхности K2(1) оксидами Mn наблюдается процесс осаждения, подтверждаемый постепенным увеличением от

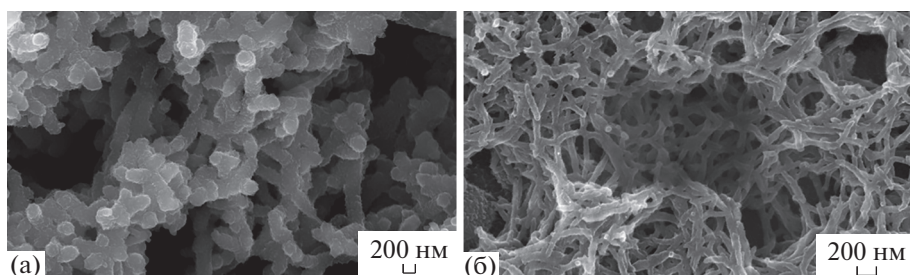


Рис. 6. СЭМ-изображение (а) K1; (б) K2(3).

цикла к циклу площади ЦВА 1. Анодный и катодный пики с разницей 30 мВ практически воспроизводят потенциалы прохождения редокс-процессов. Такой равновесный процесс говорит об образовании на поверхности K2(2) хорошо проводящей структуры и о том, что плохо проводящие окислы Mn проникают в структуру хорошо проводящего ПАни и координируются с ним в единую равновесную систему. За 20 проведенных циклирований в Э1 образовалось  $0.4 \times 10^{-3}$  г  $MnO_x$ . После взвешивания проведено 30 циклирований в Э2. ЦВА ЭС ПАни приведена на рис 5а. Количество полученного ПАни составляло  $0.35 \times 10^{-3}$  г. Сопоставляя скорости ЭС ПАни в композитах K2(1), K2(2) и K2(3) согласно количествам полученных продуктов за постоянные 30 циклов ЭС, можно наблюдать увеличение скорости ЭС и, соответственно, количества образующегося ПАни. Перед прохождением зарядно-разрядных процессов была снята ЦВА в Э3 (ЦВА 3 на рис. 5а), которая показывает более высокое значение анодного тока и снижение  $\Delta E$  по сравнению с Э2. Значения  $C_m$  из расчета на всю массу образованного продукта во всех трех слоях показаны на рис 5а. K2(3) снижает значение  $C_m$  на 15% (от 592 до 503 Ф/г) при увеличении плотности тока в 3 раза (от 0.77 до 2.3 А/г). Длительное циклирование (2500 циклов в Э3, 100 мВ/с) показало снижение  $C_m$  на 12% (рис. 5в). Зависимость величины анодного тока от скорости развертки носит прямолинейный характер, что говорит об отсутствии диффузионных ограничений при прохождении редокс-процессов. Морфология K2(3) (рис. 6в, 6г) и ПАни (K1) (рис. 6а, 6б) значительно отличаются в любом масштабе. ПАни (рис. 2а, 6а) представляет набор отдельных гранул  $\varnothing$  свыше 200 нм.

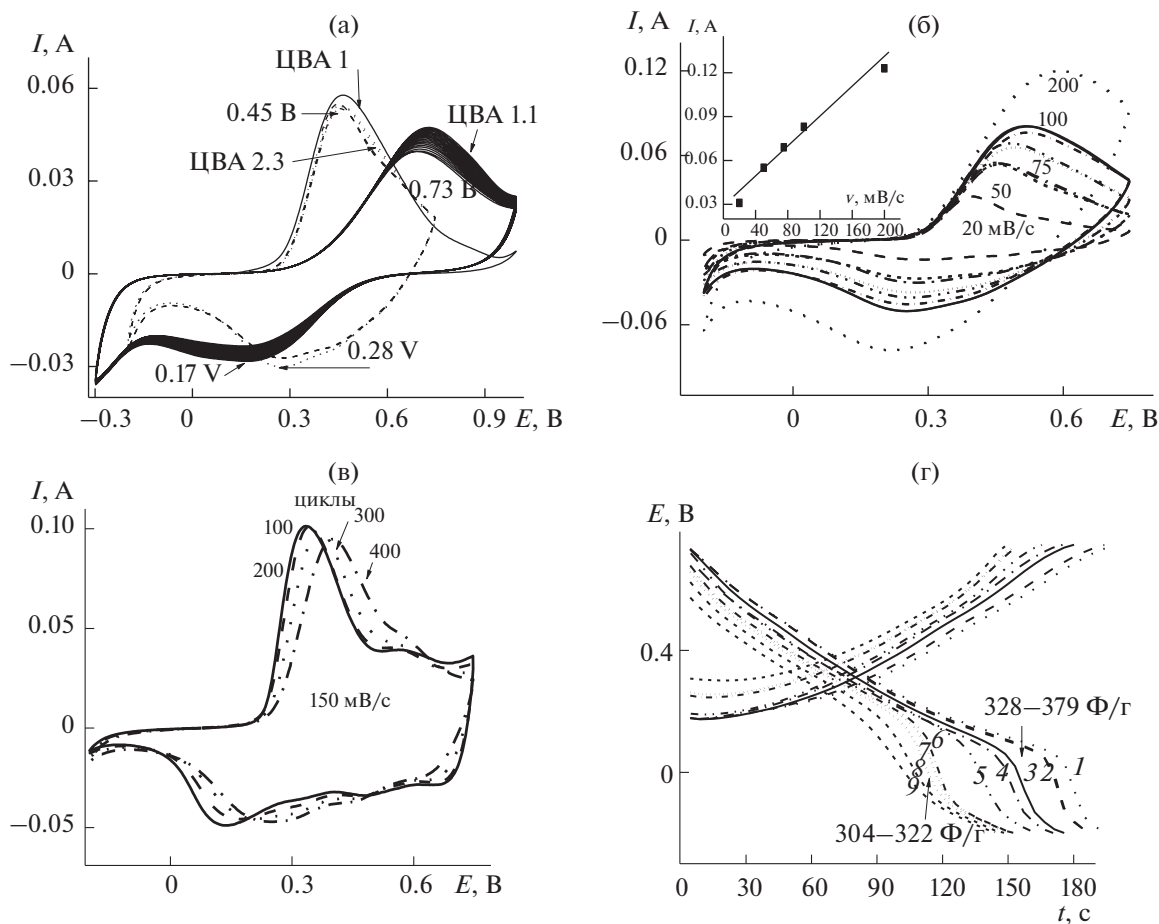
ПАни в трехслойном материале (K2(3)) (рис. 6в, 6г) представляет собой трубки  $\varnothing 50$  нм, которые в отличие от K1, объединены, возможно, какими-то межцепочными связями. Особенно хорошо сетчатая структура видна при более грубом масштабе (рис. 6г). Как уже упоминалось вы-

ше, способность окисных соединений Mn легко образовывать координационные связи, находясь внутри полимерных цепей [11, 16], может в данном случае инициировать сетчатую структуру материала, значительно отличающуюся от чистого ПАни. Такая структура способна удлинить токопроводящую часть цепей ПАни.

### 3.5. ЭС и исследование K3

K3 получен нанесением последнего слоя  $MnO_x$  на трехслойный материал K2(3) уже описанным способом из Э1. ЦВА этого ЭС на рис. 7, отображает прохождение 20 циклов ЭС  $MnO_x$ , в котором получено  $0.4 \times 10^{-4}$  г покрытия. ЦВА этого ЭС (рис. 7, ЦВА 1 (первый цикл) и ЦВА 1.1 (второй и последующие циклы)) отличается от ЦВА ЭС  $MnO_x$  на K2(2) и K2(3). Отличие, прежде всего, заключается в значительно большем значении  $\Delta E$  (0.56 В). Во время ЭС заметно увеличение токов на анодной и катодной ветви ЦВА, но увеличение  $E_A - E_K$  при ЭС  $MnO_x$  говорит о возникших затруднениях в этом процессе на поверхности K2(3). Возможно, это связано с достаточно большим количеством ПАни, синтезированным в последнем третьем слое K2(3). Также это может быть следствием большого количества исследований, которому был подвергнут K2(3), включая длительные циклирования, многочисленные зарядно-разрядные и другие испытания, которые изменили поверхность K2(3). Возможно, при этом возникают препятствия для проникновения внутрь полимера соединений Mn, что является препятствием к образованию внутренних координационных связей. При этом образующийся слой  $MnO_x$  являясь плохим проводником, будет при прохождении редокс-процессов испытывать определенные трудности до тех пор, пока не станет частью проводящего полимера при образовании координационных связей. При циклировании полученного электрода в Э3 ЦВА 2 практически воспроизводит последнюю ЦВА многоциклического испытания K2(3) после 2500 циклирований

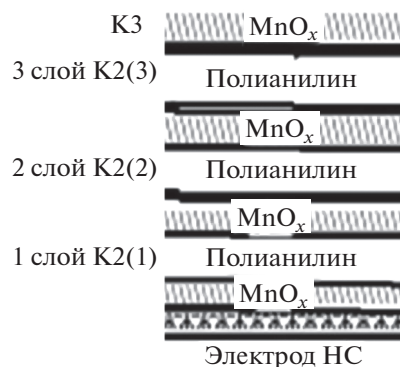




**Рис. 7.** (а) ЭС К3 в Э1: ЦВА 1 (первый цикл) и ЦВА 1.1 (второй и последующие циклы) ЭС MnO<sub>x</sub> на поверхности К2(3); ЦВА 2 – после ЭС циклирование в Э3, 20 мВ/с; (б): циклирование К3 с разными скоростями, (вкладка) кривая зависимости анодного тока от скорости развертки; (в) Итоговые ЦВА после циклирования К3 в течение 100, 200, 300 и 400 циклов, 150 мВ/с, Э3; (г) зарядно-разрядные кривые К3 после рис. 7(б) (кривые 1–5), после рис. 7(в) (кривые 6–9), 3 мА, Э3.

(рис. 5в) с  $\Delta E = 0.15–0.17$  В. При циклировании К3 с разными скоростями (рис. 7б) в Э3 зависимость анодного тока от скорости развертки потенциала носит прямолинейной характер. Эти факты говорят в пользу того, что вся трехслойная структура после покрытия ее четвертым слоем MnO<sub>x</sub> остается электрохимически активной на уровне показателей К2(3). Рассчитанные по зарядно-разрядным кривым значения  $C_m$  приведены на рис. 7г. Последний слой MnO<sub>x</sub> не был покрыт ПАни. В результате получилась упакованная в слой MnO<sub>x</sub> слоистая структура (схема 1). Электрохимические исследования и приведенные на их основании расчеты показали, что создаваемый материал от слоя к слою увеличивал электрохимическую циклируемость, устойчивость и соответственно значение  $C_m$ . Также следует отметить, что по ходу изменения состава и конструкции КЭАМ от К1 до К3, выращенных в

ЭС на НС, изменялась форма зарядно-разрядных кривых. На рис. 8 приведены примеры этих изменений: К1 (ПАни), серии К2 (К2(1)–К2(3)) и серии К3.



**Схема 1.** Послойный состав К3.

Для ПАни характерна часть кривой заряда с очень медленным приближением к интервалу за-

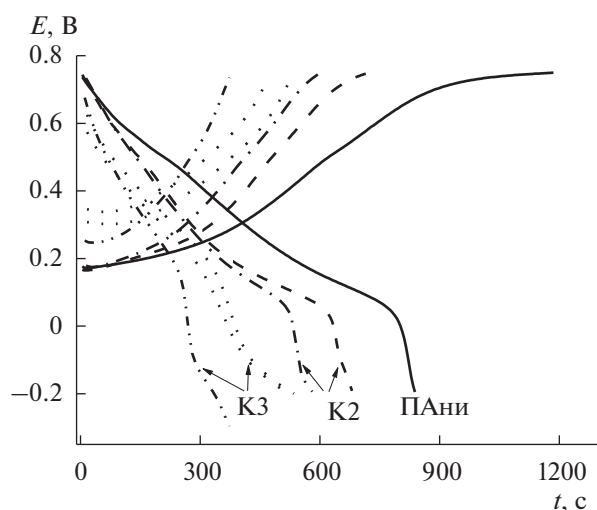


Рис. 8. Изменение формы обеих ветвей зарядно-разрядной кривой.

ряжения (0.7 В). Для кривой разрядки, наоборот, после 0 В наблюдается очень резкий перелом кривой разрядки в сторону резкого роста тока восстановления лейкоэмеральдина. В этих условиях интервал, в котором кулоновская эффективность будет приближаться к 100%, сужается до 0.5 В (0.1–0.6 В). При образовании слоистой структуры К2 этот резкий перелом разрядной кривой проходит под менее крутым углом, а, приближаясь к  $-0.2$  В, наблюдается для К3 попытка выйти на плато и уменьшить скорость роста катодного тока. После покрытия всей конструкции четвертым слоем  $\text{MnO}_x$  резко изменились обе ветви зарядно-разрядной кривой. Практически исчезает перелом на разрядной кривой и увеличивается скорость роста тока на зарядной кривой. Ин-

тервал потенциалов, в которых наблюдается почти 100% кулоновская эффективность (для К3) приближается к 1.1 В (от  $-0.3$  до  $+0.8$  В). За время испытаний К3, включая все циклирования с разными скоростями и многоцикличные испытания, было потеряно около 20% первоначальной  $S_m$ . Но следует подчеркнуть, что структура К3 дала возможность сделать процесс зарядки-разрядки более равновесным и более предсказуемым.

### 3.6. РФЭ исследования КЭАМ

Согласно рис. 9 (спектр O1s), для К1 (ПАни на НС) и для первого слоя  $\text{MnO}_x$  осажденного на НС для конструирования 1 слоя (К2(1)), основной пик O1s показывает энергию связи 531.8 эВ. Для слоистого композитного материала (К2(3)) кислородные связи сдвигаются в сторону более высоких энергий (532.6 эВ для К3). Эти спектры могут быть разложены на три составляющие: 531.7, 532.1 и 532.3 эВ. Согласно данным [16], правый склон пика характеризует наличие кислородных связей в соединениях Mn(II), Mn(III), Mn(IV). Это является следствием окисления Mn(II) в  $\text{MnO}_x$  при электрохимическом циклировании электрода в среде  $\text{MnSO}_4$  и осаждении этих окислов на поверхности ПАни, и их координационном взаимодействии.

Считается, что средняя степень окисления Mn существенно не зависит от разных режимов [14] нанесения, последний факт определяет только степень аморфности (морфологию) образующейся смеси окислов. Область Mn 2p состоит из спин-орбитального дублета с Mn 2p 1/2, имеющего энергию связи 654 эВ и Mn 2p 3/2 с энергией связи 642 эВ, которая характерна для смешанной валентности ( $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ ) [17]. Образование

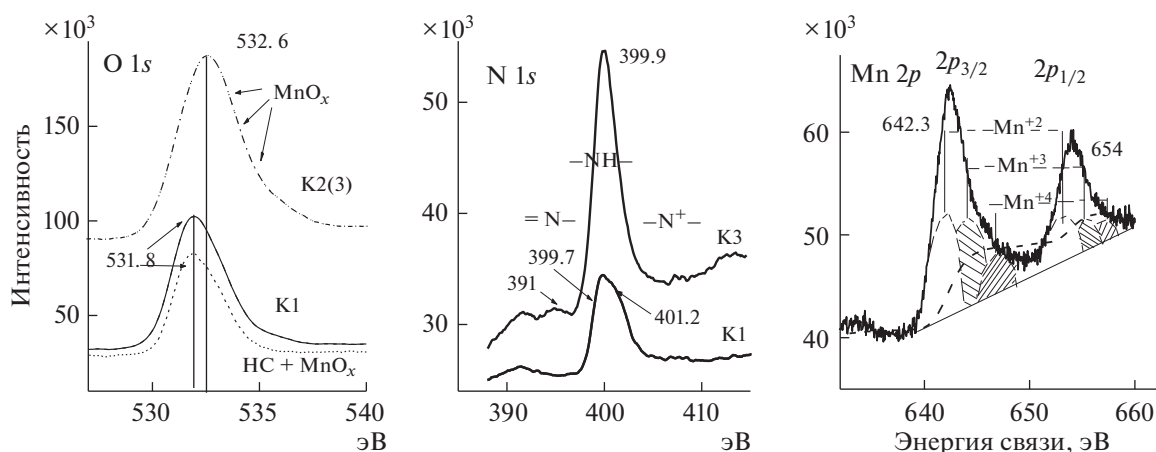


Рис. 9. РФЭ-спектры К1 и К3.

Таблица 2. Элементный состав К1 и К3 по данным РФЭС

Образец	Элемент	Ат. %	O/S	Образец	Элемент	Ат. %	O/S
К1	C 1s	61.71	2.5	К3	C 1s	71.48	6
	N 1s	5.38			O 1s	13.21	
	O 1s	20.84			N 1s	7.03	
	F 1s	3.85			F 1s	4.14	
	S 2p	8.22			Mn 2p	1.94	
					S 2p	2.20	

кислородных соединений Mn может быть доказано при расчете элементного состава К1 и К3 (табл. 2). Образование MnO<sub>x</sub> должно увеличить содержание кислорода. Кислород содержится в анионах SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и большей частью в образующихся MnO<sub>x</sub>. В К1 O/S = 2.5, в К3 O/S = 6. Избыточный кислород в К3 по сравнению с К1 принадлежит MnO<sub>x</sub>. Таким образом, и спектральный и элементный анализы доказывают включение MnO<sub>x</sub> в состав КЭАМ.

Спектры N 1s приведены на рис. 9 (N1s). Широкие пики в спектрах указывают на то, что в пленках сосуществуют несколько структур, что явно является результатом более чем одного типа N. Каждый из этих спектров может быть разложен на четыре гауссовых пика с энергией связи 398.4; 399.5; 401.0 и 402.5 эВ. Склон пика с низкими энергиями характеризует присутствие аминного азота полимера, в то время как другой склон с энергиями 401–402 эВ соответствует положительно заряженному азоту. Пики на склонах спектров К1 и К3 могут быть приписаны аминокноподобной структуре [N–] (399.7 эВ), аминокноподобным атомам азота [–NH–] (399.9 эВ), протонированному имину [N<sup>+</sup>–] и протонированному амину [–NH<sup>+</sup>–] (401–402 эВ) соответственно [18]. Сообщалось, что в результате сшивания полимерных цепей возникают циклические виды азота, которые имеют энергию связи, близкую к протонированному имину (401.3 эВ [18]), поэтому пик при 401.2 эВ (рис. 9 N1s) должен перекрываться с сигналом протонированного имина и циклического азота. Взаимодействие цепочек происходит преимущественно в хиноидных фрагментах с помощью MnO<sub>x</sub> и может приводить к сшивке [11, 13]. Соответственно, больше протонирования происходит на иминном азоте поли-

мерной цепи в гибридной пленке, чем в ПАни, что сравнимо с разным протонированием уровня аминного азота. С этим фактом связано уменьшение количества положительно заряженного азота на склоне высоких энергий в К3 (рис. 9, N 1s) по сравнению с К1. Координационные связи MnO<sub>x</sub> с положительно заряженными атомами N в К3 “гасят” на них положительный заряд, и их количество снижается по сравнению с К1. Спектры C1s для всех композитных материалов очень близки. Из этого следует, что образование координационных связей ПАни происходит в основном за счет взаимодействия атомов N (ПАни) и атомов O (MnO<sub>x</sub>), практически не затрагивая атомы С.

#### 4. ВЫВОДЫ

Получен новый композитный электроактивный материал методом послойного потенциодинамического нанесения на электрод из нержавеющей стали ПАни и окислов Mn. Проведены исследования полученного композитного электрода на устойчивость при длительном циклировании, с разными скоростями циклирования и при разных плотностях тока. Все полученные результаты для КЭАМ (рис. 10, К2(1), К2(2), К(2)3) сравнили с электродом на основе чистого ПАни (рис. 10, ПАни)). Было доказано, что плохо проводящие окислы MnO<sub>x</sub> проникают в структуру хорошо проводящего ПАни и координируются с ним в единую равновесную систему. Такая система становится более устойчивой при длительном циклировании и процессах заряда–разряда благодаря образованию более жесткой структуры вследствие сшивки цепей ПАни. Новая структура позволяет значительно улучшить все исследованные возможности композитного электрода, в том числе значительно повысить C<sub>уд</sub> до 592 Ф/г для

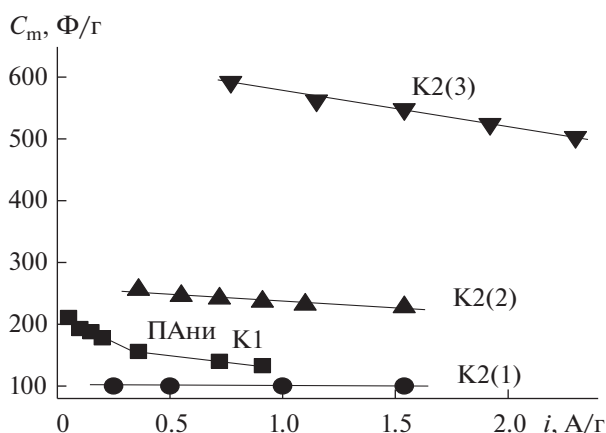


Рис. 10. Итоговая схема значений  $C_m$ .

K2(3) по сравнению с 178 Ф/г (для K1). Из расчета на чистый ПАни, входящий в состав КЭАМ,  $C_{уд}$  K2(3), например, превышает  $C_{уд}$  K1 в 12 раз от 2158 Ф/г для K2(3) до 178 Ф/г для K1 (табл. 1).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием АААА-А19-119071190044-3 и частично АААА-А19-119061890019-5. Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и НЦЧ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы уверяют, что у них нет конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Отсутствует.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S., and Beguin, F., Nanotubular materials for supercapacitors, *J. Power Sources*, 2001, vol. 97, p. 822.
2. Prasada, K.R. and Miura, N., Polyaniline-MnO<sub>2</sub> Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, vol. 7, p. A425.
3. Reddy, R.N. and Reddy, R.G., Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2003, vol. 124, p. 330.
4. Miura, N., Onishi, S., and Prasad, K.R., Electrochemically deposited nanowhiskers of nickel oxide as a high-power pseudocapacitive electrode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, vol. 7, p. A247.
5. Reshetniak, O.V., Yatsyshym, M.M., and Bazilyak, L.I., Polyaniline: the role of particles of radical nature in obtaining of polymer/copolymers with system of conjugated  $\pi$ -bands, *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, p. 3257.
6. Long, J.W., Young, A.L., and Rolison D.R., Spectroelectrochemical Characterization of Nanostructured, Mesoporous Manganese Oxide in Aqueous Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1161.
7. Xiea, Yi, Yanga, Ch., Chena, P., Yuana, D., and Guoa, K., MnO<sub>2</sub>-decorated hierarchical porous carbon composites for high performance asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 1.
8. Feng, X., Li, Y., Chen, G., Liu, Z., Ning, X., Hu, A., Tang, Q., and Chen, X., Free-standing MnO<sub>2</sub>/nitrogen-doped graphene paper hybrids as binder-free electrode for supercapacitor applications, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 231, p. 114. doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.026
9. Prasad, K.R. and Miura, N., Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors, *J. Power Sources*, 2004, V. 135, P. 354.
10. Jaidev, Razzak, I.J., Ashish, K.M., and Ramaprabhu, S., Polyaniline-MnO<sub>2</sub> nanotube hybrid nanocomposite as supercapacitor electrode material in acidic electrolyte, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 17601.
11. Zhang, X., Ji, L., Zhang, Sh., and Yang, W., Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 1017. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.083
12. Ghasemi, S., Hosseini, S.R., and Boore-Talari, O., Sonochemical assisted synthesis MnO<sub>2</sub>/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor, *Ultrason. Sonochem.*, 2018, vol. 40, p. 675. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.013
13. Sun, L.-J., Liu, X.-X., Lau, K.K., Chen, L., and Gu, W.-M., Electrodeposited hybrid films of polyaniline and manganese oxide in nanofibrous structures for

- electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 3036.
14. Hu, C.-C. and Wang, C.-C., Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1079.
  15. Radhamani, A.V., Surendra, M.K., and Ramachandra, Rao, M.S., Zn doped  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nano flakes: an efficient electrode material for aqueous and solid state asymmetric supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 450, p. 209.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.081>
  16. Sun, L.-J., Liu, X.-X., Lau, K.K.-T., Chen, L., and Gu, W.-M., Electrodeposited hybrid films of polyaniline and manganese oxide in nanofibrous structures for electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 3036.
  17. Chigane, M. and Ishikawa, M., Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism, *J. Electrochem. Soc.* 2000, vol. 147, p. 2246.
  18. Cruz-Silva, R., Romero-García, J., Angulo-Sánchez, J.L., Flores-Loyola, E., and Díaz, J.A., Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline, *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 4711.